

03500.016147.



4 175 (4)
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
AKIYA NAKAYAMA, et al.) Group Art Unit: 1751
Application No.: 10/059,168)
Filed: January 31, 2002)
For: TRANSPARENT CONDUCTIVE)
FILM FORMATION PROCESS,)
PHOTOVOLTAIC DEVICE)
PRODUCTION PROCESS,)
TRANSPARENT CONDUCTIVE)
FILM, AND PHOTOVOLTAIC)
DEVICE) May 1, 2002

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
MAY 03 2002
TC 1700

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are
certified copies of the following foreign applications:

Japan 2001-025062, filed February 1, 2001; and

Japan 2001-230963, filed July 31, 2001.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Costa Mesa, California office by telephone at (714) 540-8700. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 32622

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

CA_MAIN 41026 v 1

CF016147 US / hda



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 1日

出願番号

Application Number:

特願2001-025062

[ST.10/C]:

[JP2001-025062]

出願人

Applicant(s):

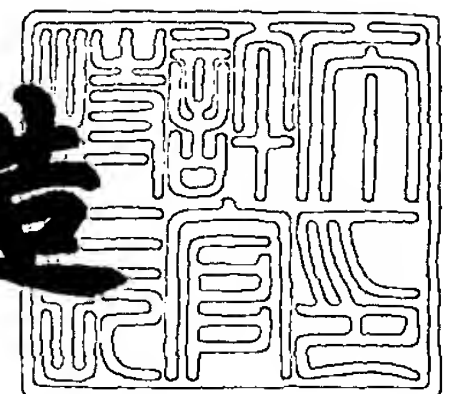
キヤノン株式会社

RECEIVED
MAY 03 2002
TC 1700

2002年 2月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3009916

【書類名】 特許願

【整理番号】 4256018

【提出日】 平成13年 2月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 透明導電膜の成膜方法、光電変換素子、及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 中山 明哉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

 【氏名】 高井 康好

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100096828

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 敬介

 【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

 【識別番号】 100059410

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 豊田 善雄

 【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜の成膜方法、光電変換素子、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板または／及び反射金属層上に結晶の透明導電膜を堆積する透明導電膜の成膜方法において、

第 1 の成膜速度で第 1 の透明導電膜を成膜する工程を実施した後、第 2 の成膜速度で第 2 の透明導電膜を成膜する工程を実施し、

各工程における成膜速度が、

$2 \leq (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$ の関係を満たすことを特徴とする透明導電膜の成膜方法。

【請求項 2】 第 1 の透明導電膜の凸部の頂点間の平均距離と第 1 の透明導電膜の凸部の頂点と基板との平均距離との比が $1 : 3 \sim 4 : 1$ となるように、第 1 の透明導電膜が成膜されることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項 3】 第 1 の透明導電膜の膜厚が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項 4】 第 2 の透明導電膜の膜厚が $5 \mu \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項 5】 透明導電膜を成膜する方法が、スパッタリング法であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項 6】 ロール間に長尺基板を掛け渡して搬送するロール・ツー・ロール方式を用いて透明導電膜を成膜することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法で透明導電膜を成膜する工程と、半導体膜を形成する工程とを含むことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法で成膜した透明導電膜を有することを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタ装置により基板または／及び反射金属層上に透明導電膜を堆積する透明導電膜の成膜方法、該成膜方法で成膜した透明導電膜を有する光電変換素子、及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、基板または／及び反射金属層上に堆積される透明導電膜の成膜方法に関する技術、及び光電変換素子の積層構造への透明導電膜の適用に関する技術が種々提案されている。

【 0 0 0 3 】

例えば特開昭 6 3 - 4 5 6 号公報には、真空蒸着法によって多結晶金属酸化物の膜を形成する方法において、金属酸化物材料を加熱して $15 \sim 30 \text{ \AA} / \text{sec}$ の蒸着速度とすることで、透明導電膜の表面に凸凹構造の膜を得る事が出来ることが記載されている。

【 0 0 0 4 】

また、特開平 8 - 3 2 0 9 4 号公報には、透明導電膜が少なくとも 2 層からなり、成膜温度または／及び成膜速度を制御し、そのうち 1 層が結晶の透明導電膜であり、1 層がアモルファスの透明導電膜とすることで、信頼性の高い太陽電池を得る事が出来ることが記載されている。

【 0 0 0 5 】

さらに、特開平 1 0 - 3 1 0 8 6 2 号公報には、成膜室を加熱、冷却した後、基板上に金属反射膜を形成し、活性酸素を接触させた後、透明導電膜を形成すると所望のテクスチャ構造で、反射率が高く、安価で、信頼性の高い反射膜と透明導電膜を安定して得られることが記載されている。

【 0 0 0 6 】

またさらに、特開平 1 1 - 2 2 0 1 5 4 号公報には、基板上に金属反射膜を形成した後に、酸素を 5 0 % 以上含有する雰囲気中で第 1 透明導電膜を形成し、アルゴン雰囲気及び第 1 透明導電膜形成時より高温で第 2 透明導電膜を形成すること

で、第1透明導電膜は結晶粒のc軸が基板に平行となり、第2透明導電膜は結晶粒のc軸が基板に垂直となることで凸凹に稜線が出来ない透明導電膜が形成でき、光導電特性の向上や信頼性の高い太陽電池を得る事が出来ることが記載されている。

【0007】

そして、特開平06-116722号公報には、長尺基板を移動させつつ、その上に金属層と透明導電膜を連続してスパッタ法で形成することが記載されている(Roll to Roll法)。

【0008】

このように、成膜速度の調整、透明導電膜を多層とすることで、ある程度良質な堆積膜を得る事が出来る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、スパッタ法により更に良好な堆積膜を低コストで量産する為には、以下に説明する解決すべき問題がある。

【0010】

従来、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどからなる光起電力素子は、長波長における収集効率を改善するために、裏面に反射膜を設けている。かかる反射膜の反射特性は、半導体材料のエネルギーバンド端に近くて、その吸収が小さくなる波長、つまり800から1200nmで有効な反射特性を示すことが望ましい。この条件を十分に満たすものは、金、銀、銅、アルミニウムといった金属である。

【0011】

また、光閉じ込めのため所定の反射範囲で工学的に透明な凸凹層を設けることも行われていて、一般的には上記金属による反射膜と半導体活性層の間に設けて、反射光を有効に利用して短絡電流密度 J_{sc} を改善することもある。

【0012】

この光閉じ込め層として用いられる透明導電膜は、適正な凸凹に成長させる方

法として、膜厚を極端に厚くするまたは／及び成膜速度を極端に遅くするなどして堆積、形成しているため、材料コストの増大や成膜時間の増長といった問題点があり、これらの薄膜形成技術を用いると、光起電力素子（太陽電池）のコストを極めて高いものとしてしまい、産業的に応用する上で大きな障害となっている。

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記課題に鑑みて創案されたものであり、その目的は、低コスト化に有利な堆積、形成方法により光閉じ込め効果のあるテクスチャー構造の薄膜を短時間で成膜することができ、光起電力素子の積層構造へ適用することで、光電特性を向上できて量産性を高め得る透明導電膜の成膜方法、光起電力素子、及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく、本発明に係る透明導電膜の成膜方法は、基板または／及び反射金属層上に結晶の透明導電膜を堆積する透明導電膜の成膜方法において、

第 1 の成膜速度で第 1 の透明導電膜を成膜する工程を実施した後、第 2 の成膜速度で第 2 の透明導電膜を成膜する工程を実施し、

各工程における成膜速度が、

$2 \leq (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$ の関係を満たすものである。

【 0 0 1 5 】

上記本発明の透明導電膜の成膜方法では、第 1 の透明導電膜の凸部の頂点間の平均距離と第 1 の透明導電膜の凸部の頂点と基板との平均距離との比が $1 : 3 \sim 4 : 1$ となるように、第 1 の透明導電膜が成膜されることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、第 1 の透明導電膜の膜厚が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

またさらに、第 2 の透明導電膜の膜厚が $5 \mu \text{ m}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

そして、透明導電膜を成膜する方法が、スパッタリング法であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

加えて、ロール間に長尺基板を掛け渡して搬送するロール・ツー・ロール方式を用いて透明導電膜を成膜することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、本発明に係る光起電力素子の製造方法は、上記のいずれかに記載の方法で透明導電膜を成膜する工程と、半導体膜を形成する工程とを含むものである。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明に係る光起電力素子は、上記のいずれかに記載の方法で成膜した透明導電膜を有するものである。

【 0 0 2 2 】

本発明者は、高速なスパッタ成膜における高特性高安定性を高いレベルで両立させるべく、特に成膜速度と堆積膜の表面形状、さらに素子構成との関係に着目して鋭意検討を行った。その結果、特に基板上へのスパッタ初期の成膜速度及び膜厚が透明導電膜の膜特性、膜構造及び素子特性の向上に効果があり、更により短時間での透明導電膜作成に対して大きな効果があることを見出し、本発明の完成に到ったものである。

【 0 0 2 3 】

なお、特開平 8 - 3 2 0 9 4 号公報は、透明導電膜が多層であることに着目しているが結晶とアモルファスとの組み合わせであり、構成が異なっている。また、結晶の透明導電層の形成途中で、成膜速度を積極的に変更する記述は一切ない。更に、成膜速度を変更することによって成膜速度と膜構造を制御することについては記述がない。

【 0 0 2 4 】

また、特開平 1 0 - 3 1 0 8 6 2 号公報は、金属反射膜を活性酸素にさらしてから透明導電膜を形成することによる反射率の向上に着目しており、透明導電膜の成膜速度の変更による表面形状の変化には何ら示唆していない。

【 0 0 2 5 】

さらに、特開平 1 1 - 2 2 0 1 5 4 号公報は、適正な凸凹の表面形状を得るために透明導電膜を 2 層とし、成膜ガス、成膜温度を変更することに着目しているが、本発明のように成膜速度を変化させることにより適正な凸凹の表面形状を得るものとは異なっている。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施形態を説明するが、本発明は本実施の形態に限られない。

【 0 0 2 7 】

図 1 は、本発明による光電変換素子の断面構造の一例であり、基板 1 0 1 上に反射膜 1 0 2、第 1 透明導電膜 1 0 3 a、第 2 透明導電膜 1 0 3 b、半導体層 1 0 6、透明電極 1 0 7、及び集電電極 1 0 8 が順に積層されている。

【 0 0 2 8 】

図 2 は、図 1 に示す光電変換素子を基板上に作製するための製造装置の一例である。この装置により以下の手順で成膜がなされる。

【 0 0 2 9 】

(1) 基板 2 0 5 を基板ホルダー 2 0 4 にセットして、真空ポンプ（不図示）により成膜室 2 0 1 を真空排気する。基板の材料としては導電性のものであっても、また電気絶縁性のものであっても、さらには電気絶縁性の基板表面に導電処理を施したものでも良い。半導体結晶バルクでも良い。また、ガラス等の透光性のものであっても良いが、変形、歪みが少なく、所望の強度を有するものであることが好ましく、Fe、Ni、Cr、Al等の金属またはこれらの合金、ステンレス鋼などの薄板及びその複合体、及びポリエステル、ポリエチレン等の耐熱性合成樹脂のフィルム等が好ましい。

【 0 0 3 0 】

(2) 所定の圧力まで真空排気した後、原料ガス供給装置（不図示）がガス供給管 2 0 6 からアルゴンガスを供給し、不図示の排気バルブの開度を調整し所定の圧力に調整する。回転軸 2 0 3 により基板ホルダーを回転させる。

【 0 0 3 1 】

(3) ヒーター 2 0 2 の複数本の赤外線ランプを点灯し、反射膜成膜時温度に加熱する。

【 0 0 3 2 】

(4) DC電源 2 1 0 を入れ、反射膜用のターゲット 2 0 7 にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 3 を開け、反射膜を形成する。反射膜が所定の膜厚だけ堆積されたら、シャッター 2 1 3 を閉じ、DC電源 2 1 0 を切る。反射膜の材料としては、反射率の高い材料が好ましく、金、銀、銅、アルミ及びこれらの合金が好ましい。

【 0 0 3 3 】

(5) 次に、透明導電膜の形成温度になるようにヒーター 2 0 2 を設定し、所定の温度になったらDC電源 2 1 1 を入れ、第1透明導電膜用のターゲット 2 0 8 にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 4 を開け、第1透明導電膜を堆積する。第1透明導電膜が所定の成膜速度で所定の膜厚だけ堆積されたら、シャッター 2 1 4 を閉じ、DC電源 2 1 1 を切る。

【 0 0 3 4 】

(6) 次にDC電源 2 1 2 を入れ、第2透明導電膜用のターゲット 2 0 9 にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 5 を開け、第2透明導電膜を堆積する。第2透明導電膜が所定の成膜速度で所定の膜厚だけ堆積されたら、シャッター 2 1 5 を閉じ、DC電源 2 1 2 を切る。

【 0 0 3 5 】

透明導電膜の材料としては、透過率の高い材料が好ましく、亜鉛、スズ、インジウム、チタンの酸化物及びこれらの複合化合物が好ましい。また、必要に応じて透明導電膜の材料のスパッタ原料ガスとしてアルゴンと共に酸素、及び水蒸気を導入することは本発明において有効である。

【 0 0 3 6 】

この時、裏面反射膜 1 0 4 の表面に数百 nm の大きさの凹凸を作製することができ光の散乱の効果を利用できる。図 1 ではこの凹凸を模式的に強調して記している。

【 0 0 3 7 】

以上のようにして、基板上に反射膜と透明導電膜が連続して作製できる。

【 0 0 3 8 】

更に別の堆積装置を用いて半導体層、透明電極を作製し、集電電極が形成される。更に保護樹脂を設けてもよい。

【 0 0 3 9 】

この様な手順によって作製した反射膜と透明導電膜は稜線がなく凸部の密度が小さい表面形状となり、反射した光が半導体層で効果的に吸収され光電気変換効率が向上する。

【 0 0 4 0 】

前述の工程（５）における反射膜作成後の第１透明導電膜の成膜速度が、表面形状及び光起電力素子の光電変換効率が関係することを本発明者は見出した。具体的には、工程（５）で形成する第１透明導電膜１０３ａを遅い成膜速度で短い時間で成膜し、第２透明導電膜１０３ｂを速い成膜速度で、これらの成膜速度比を特定の範囲内に制御しながら成膜することで光電変換効率をより一層向上させ、かつ可撓性のある基板上に堆積しても密着性に優れ、膜剥がれに強く、緻密で耐候性及び電気特性にも優れた、最適な凹凸形状を有する裏面反射膜１０４を形成することができる。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の最適な第１透明導電膜１０３ａと第２透明導電膜１０３ｂの成膜速度比及び凹凸の関係について説明する。

【 0 0 4 2 】

上述の工程に従い、第１透明導電膜１０３ａの成膜速度を 1 nm/sec とし、凸部の頂点間の平均距離と膜の凸部の頂点と基板との平均距離の比を $1:1$ として、膜厚は 5 nm として、第２透明導電膜１０３ｂの成膜速度を変化させて透明導電膜を作成する以外は同様にして裏面反射膜を作成し、半導体層、透明電極、集電電極を形成し光電変換素子を作成し、それぞれについて初期特性をソーラーシミュレーター（ $\text{AM}1.5$ 、 100 mW/cm^2 、表面温度 25°C ）を用いて光電変換効率を測定した。

【 0 0 4 3 】

その結果、図 5 のように成膜速度比（第 2 透明導電膜 1 0 3 b の成膜速度／第 1 透明導電膜 1 0 3 a の成膜速度）が所望の範囲外になると効率が低下することが分かる。

【 0 0 4 4 】

次に、第 1 透明導電膜の膜厚を変化させることにより、表面形状を凸部の頂点間の平均距離と膜の凸部の頂点と基板との平均距離の比が 1 : 5 ～ 5 : 1 の範囲で変化させ、成膜速度比（第 2 透明導電膜 1 0 3 b の成膜速度／第 1 透明導電膜 1 0 3 a の成膜速度）を 1 0 に固定した以外は同様に裏面反射膜を作成し、半導体層、透明電極、集電電極を形成し光電変換素子を作成し、それぞれについて初期特性をソーラーシミュレーター（AM1. 5、1 0 0 mW / c m²、表面温度 2 5℃）を用いて光電変換効率を測定した。

【 0 0 4 5 】

その結果、表 1 のように凸部の頂点間の平均距離と膜の凸部の頂点と基板との平均距離の比が所望の範囲外になると効率が低下することが分かる。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

第 1 透明導電膜の表面形状と光電変換効率

a:b	1:5	1:4	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
光電変換 効率	×	×	△	○	◎	◎	○	△	×

記号の説明（数値：相対値）

a：基板上に形成した膜の凸部の頂点間の平均距離

b：膜の凸部の頂点と基板と平均距離

◎：1. 0 0

○：0. 9 5 ～ 1 未満

△：0. 9 0 ～ 0. 9 5 未満

×：0. 8 0 ～ 0. 9 0 未満

【 0 0 4 7 】

この光電変換効率の低下の原因は、第 1 透明導電膜の成膜速度を速くする、及び／または膜厚 1 0 0 n m より厚くすることにより、核の密度が高くなり、隣接する凸部と連なり易く稜線が発生することによるものと考えられる。また、第 1 透明導電膜の膜厚が 1 n m より薄いと本発明の効果は得られない。即ち、稜線領域は、他の領域に比べて上に形成された薄膜の膜厚が厚くなり易い。従って、その領域だけ開放電圧が低下し、素子全体としても光電変換効率が低下してしまうのである。

【 0 0 4 8 】

本発明においては稜線がほとんど形成されないので、素子全体の開放電圧は高いものである。また本発明においては、谷線の占める割合も従来のものよりも少ないため、光起電力素子の開放電圧が向上するものである。

【 0 0 4 9 】

一般に、谷の領域にはスパッタされる粒子にとって、谷領域を囲む山領域が障害となるため、膜形成が行われにくい。従って、谷の領域では形成される膜の膜厚が薄くなるので、その微小領域でのリーク電流が発生しやすくなり、素子全体の開放電圧を低下することになる。しかし、本発明においては谷の領域が少ないので開放電圧の低下が少ないものと考えられる。

【 0 0 5 0 】

以上の検討結果から、本発明における最適な第 1 透明導電膜 1 0 3 a の凸部の頂点間の平均距離と膜の凸部の頂点と基板との平均距離の比の範囲は、好ましくは 1 : 3 ~ 4 : 1、より好ましくは 1 : 2 ~ 3 : 1、最適には 1 : 1 ~ 2 : 1 である。膜厚の範囲は、好ましくは 1 ~ 1 0 0 n m、より好ましくは 2 ~ 8 0 n m、最適には 3 ~ 5 0 n m が好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明において工程（5）及び工程（6）における成膜速度と膜厚を前述の特定の範囲に制御することは以下の理由により非常に重要である。

【 0 0 5 2 】

本発明者らの検討の結果、成膜速度と膜厚が、膜に形成される凹凸に大きく影響を与えることを見出した。

【0053】

例えば、成膜速度が速い場合（例えば 10 nm/sec ）では、スパッタリングされたターゲット粒子が多量であるため、極めて短い時間で基板に粒子が堆積され凸部の頂点間距離が狭く、かつ凸部の高さは低いものとなる。

【0054】

その後の膜成長は狭い凸部が主として成長するため、狭い頂点間距離に制限される。その結果、膜形成が進み膜厚が厚くなるにつれ、堆積された膜上の凹凸はよりなだらかなものになり、例えば光起電力素子の裏面反射層として使用する際に最適な凹凸とすることが困難になる。

【0055】

一方、成膜速度が遅い場合（例えば 1 nm/sec ）では、スパッタリングされたターゲット粒子が少量であるため、基板に堆積する粒子は少なく凸部の頂点間距離が広く、かつ凸部の高さは高いものとなる。しかし、この成膜速度が遅い場合でも成膜時間が長くなり、膜厚が必要以上に厚くなると、凸部の成長と共に隣り合う凸部の間に更に凸部が形成されてしまい、凸部の頂点間距離が若干狭くなり、結果として凹凸は若干なだらかになる傾向がある。これは、前述の第1透明導電膜の膜厚が 100 nm より厚くなると、凸部の頂点間の平均距離と膜の凸部の頂点と基板との平均距離の比が所望の範囲から外れ、光電変換効率の低下が発生することから分かり、成膜速度と共に膜厚を制御することは必要であると言える。

【0056】

また、成膜速度が速い場合であっても、既に堆積された膜（即ち下地）に十分凹凸が形成されている場合は、膜堆積が進むにつれ凹凸がなだらかになる傾向はあるが、ある程度の凹凸を維持することができ、透明導電膜の形成に必要な時間が大幅に短縮することが可能になる。

【0057】

従って、例えば光起電力素子の裏面反射層に必要な凹凸を形成する場合、第1工程において遅い成膜速度で、かつ特定の膜厚の膜を堆積させることにより、ある程度大きな凹凸を形成しておき、次いで第2工程で速い堆積速度で、第1工程

で堆積した膜の上にさらに膜を堆積することにより、短時間で光起電力素子の裏面反射層に必要な凹凸を形成することが可能となる。

【 0 0 5 8 】

以上の検討結果から、本発明における最適な第 1 透明導電膜 1 0 3 a と第 2 透明導電膜 1 0 3 b の成膜速度比の範囲は、好ましくは 2 ～ 1 0 0、より好ましくは 5 ～ 5 0、最適には 7 ～ 2 0 である。

【 0 0 5 9 】

上述のように、本発明においては成膜速度及び膜厚を同時に最適な範囲に制御することが非常に重要である。

【 0 0 6 0 】

なお、ここでは例としてバッチ方式を示したが、本発明はこの方式に限らず、枚葉式、或いはロール・ツー・ロール方式等の長尺基板を搬送する方式等にも適用することができる。

【 0 0 6 1 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限るものではない。

【 0 0 6 2 】

〔実施例 1〕

本実施例においては、図 1 の断面模式図に示す構成の光電変換素子を図 2 の装置を用いて作成した。

【 0 0 6 3 】

具体的にはステンレス鋼の薄基板 2 0 5 を基板ホルダー 2 0 4 にセットして、真空ポンプ（不図示）により成膜室 2 0 1 を真空排気する。所定の圧力まで真空排気した後、原料ガス供給装置（不図示）がガス供給管 2 0 6 からアルゴンガスを 3 0 s c c m 供給し、不図示の排気バルブの開度を調整し圧力を 0 . 3 P a に調整する。そして回転軸 2 0 3 により、基板ホルダーを回転させる。基板が 1 0 0 ℃ になるようにヒーター 2 0 2 を設定し、赤外線ランプを点灯し加熱する。所定の温度になったら D C 電源 2 1 0 を入れ、反射膜用のアルミターゲット 2 0 8

にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 3 を開け、反射膜を形成する。反射膜を約 1 5 0 n m 堆積し、シャッター 2 1 3 を閉じ、D C 電源 2 1 0 を切る。

【 0 0 6 4 】

次に、2 0 0 °C になるようにヒーター 2 0 2 を設定し、所定の温度になったら D C 電源 2 1 1 を入れ、第 1 透明導電膜用の酸化亜鉛ターゲット 2 0 8 にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 4 を開け、第 1 透明導電膜を形成する。第 1 透明導電膜の成膜速度を 0 . 5 n m / s e c での約 8 n m 堆積し、シャッター 2 1 4 を閉じ、D C 電源 2 1 1 を切る。

【 0 0 6 5 】

次に D C 電源 2 1 2 を入れ、第 2 透明導電膜用の酸化亜鉛ターゲット 2 0 9 にアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 5 を開け、第 2 透明導電膜を形成する。第 2 透明導電膜の成膜速度を 1 0 n m / s e c で裏面反射膜 1 0 4 が約 1 μ m 堆積されたら、シャッター 2 1 5 を閉じ、D C 電源 2 1 2 を切る。

【 0 0 6 6 】

第 1 透明導電膜と第 2 透明導電膜の成膜速度比は、2 0 であった。反射膜と透明導電膜の形成された基板を A F M で確認すると 2 5 μ m² 当り凸部が約 6 0 カ所あった。反射膜と透明導電膜の形成された基板を 5 c m × 5 c m の大きさに切断し、他装置で半導体層、透明導電膜、電極を堆積させた。

【 0 0 6 7 】

〔比較例 1〕

実施例 1 における透明導電膜の形成を第 2 透明導電膜の条件で作成した以外は、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す構成の光電変換素子を作成した。反射膜と透明導電膜の形成された基板を A F M で確認すると 2 5 μ m² 当り凸部が約 1 4 0 カ所あった。

【 0 0 6 8 】

〔評価 1〕

実施例 1 で得られた光電変換素子（以下“試料実 1”という）及び比較例 1 で得られた光電変換素子（以下“試料比 1”という）のそれぞれについて初期特性をソーラーシミュレーター（A M 1 . 5、1 0 0 m W / c m²、表面温度 2 5 °C

)を用いて光電変換効率を測定した。その結果、試料実1は試料比1と比較して、1.12倍優れていることが分かった。

【0069】

〔実施例2〕

実施例1において透明導電膜の膜厚を $2\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にし、図1に示す構成の光電変換素子を作成した。反射膜と透明導電膜の形成された基板をAFMで確認すると $25\mu\text{m}^2$ 当り凸部が約55ヵ所あった。

【0070】

〔比較例2〕

実施例2における透明導電膜の形成を第2透明導電膜の条件で作成した以外は、実施例2と同様にし、図3に示す構成の光電変換素子を作成した。反射膜と透明導電膜の形成された基板をAFMで確認すると $25\mu\text{m}^2$ 当り凸部が約130ヵ所あった。

【0071】

〔評価2〕

実施例1及び比較例1における測定と同様にし評価した。その結果、実施例2で得られた光電変換素子は、実施例1で得られた光電変換素子と同様に光電変換効率の優れたものであることが分かった。

【0072】

〔実施例3〕

本実施例においては、図1の断面模式図に示す構成の光電変換素子を図4の装置を用いて作成した。

【0073】

図4の装置をメンテナンス等の為に大気開放した後、ロール状基板402を基板送り出し室401にセットし、反射膜作製室405、透明導電膜作製室406、07、408、409、410、411のそれぞれに基板404を貫通させ、基板巻き取り室416のロール414に固定する。基板404には幅 120mm 、厚さ 0.15mm 、長さ 150m の表面に凹凸をダル仕上げで残したSUS430を使用した。

【 0 0 7 4 】

続いて、圧力が 0. 1 P a 以下になるまで排気した。この後、反射膜作製室 4 0 5 と透明導電膜作製室 4 0 6、4 0 7、4 0 8、4 0 9、4 1 0、4 1 1 にガス供給管 4 5 0、4 5 1、4 5 2、4 5 3、4 5 4、4 5 5、4 5 6 から不活性ガスとしてアルゴンガスを各々 3 0 s c c m 供給した。また、ゲート 4 1 5 へもアルゴンガスを 3 0 s c c m 供給した。この状態で不図示の排気バルブの開度を調整して真空室内の圧力を 0. 3 P a に保った。

【 0 0 7 5 】

反射膜作製室 4 0 5、透明導電膜作製室 4 0 6、4 0 7、4 0 8、4 0 9、4 1 0、4 1 1 のそれぞれに 1 0 0 w の赤外線ランプ 6 本セットにしたヒータユニット 4 4 0、4 4 1、4 4 2、4 4 3、4 4 4、4 4 5、4 4 6 をステンレス製の反射板と共に設けておき基板の成膜面の裏面に熱電対を接触させて 2 0 0 ℃ になるよう温度を制御して加熱した。

【 0 0 7 6 】

続いて、サーボモータを動作し巻き取りロール 2 1 7 を回転させて、基板 4 0 4 の搬送を開始した。

【 0 0 7 7 】

反射膜作製のターゲット 4 2 0 には純度 9 9. 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m のアルミニウムターゲットを用い、これに D C 電源 4 3 0 を入れアルゴンプラズマを生起し、反射膜を堆積する。基板 4 0 4 がターゲット 4 2 0 上を通過する間にアルミニウム反射膜 1 0 2 が約 1 5 0 n m 堆積した。

【 0 0 7 8 】

第 1 透明導電膜作製室 4 0 6 に基板 4 0 4 を引き続き搬送した。純度 9 9. 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m の大きさの酸化亜鉛ターゲット 4 2 1 に D C 電源 4 3 1 を入れアルゴンプラズマを生起し、0. 5 n m / s e c で第 1 透明導電膜 1 0 3 a を形成する。

【 0 0 7 9 】

引き続き、第 2 透明導電膜作製室 4 0 7、4 0 8、4 0 9、4 1 0、4 1 1 に基板 4 0 4 を搬送した。純度 9 9. 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m の大きさの

酸化亜鉛ターゲット422、423、424、425、426を用いて各々DC電源432、433、434、435、436を入れアルゴンプラズマを生起し、 10 nm/sec で第2透明導電膜103bを形成する。裏面反射膜104の膜厚は約 $1\text{ }\mu\text{ m}$ であった。なおこの時、透明導電膜は図1に示す表面形状に形成された。

【0080】

透明導電膜まで作製した基板404は、巻き取り室416で巻き取った。なお、透明導電膜の表面を傷つけないように、巻き取り時にポリエステルフィルムの合紙413を基板と基板の間に挟み込んだ。

【0081】

第1透明導電膜と第2透明導電膜の成膜速度比は、20であった。反射膜と透明導電膜の形成された基板をAFMで確認すると $25\text{ }\mu\text{ m}^2$ 当り凸部が約60ヵ所あった。反射膜と透明導電膜の形成された基板を $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ の大きさに切断し、他装置で半導体層、透明導電膜、電極を堆積させた。

【0082】

〔比較例3〕

実施例3における透明導電膜の形成を第2透明導電膜の条件で作成した以外は、実施例3と同様にして、図3に示す構成の光電変換素子を作成した。反射膜と透明導電膜の形成された基板をAFMで確認すると $25\text{ }\mu\text{ m}^2$ 当り凸部が約140ヵ所あった。

【0083】

〔評価3〕

実施例3で得られた光電変換素子（以下“試料実3”という）及び比較例3で得られた光電変換素子（以下“試料比3”という）のそれぞれについて初期特性をソーラーシミュレーター（AM1.5、 100 mW/cm^2 、表面温度 25°C ）を用いて光電変換効率を測定した。その結果、試料実3は試料比3と比較して、1.12倍優れていることが分かった。

【0084】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、反射膜及び第 1 透明導電膜、第 2 透明導電膜の作成時に第 1 透明導電膜と第 2 透明導電膜の成膜速度比を管理することにより、透明導電膜の成膜速度が速くなり、光電変換効率の良好な堆積膜を作成することが可能になる。このことから、低コストでかつ信頼性の高い光電変換素子を作成することが可能になり、太陽電池の系統電力用としての本格的な普及に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による光電変換素子の断面構造の一例を示す模式図である。

【図 2】

本発明の光電変換素子を基板上に作製するための製造装置の一例を示す概略図である。

【図 3】

比較例の光電変換素子の断面構造を示す模式図である。

【図 4】

本発明の光電変換素子を長尺基板上に作製するためのロール・ツー・ロール方式の製造装置の一例を示す概略図である。

【図 5】

本発明における成膜速度比と光電変換効率との関係を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 0 1 基板
- 1 0 2 反射膜
- 1 0 3 a 第 1 透明導電膜
- 1 0 3 b 第 2 透明導電膜
- 1 0 4 裏面反射膜
- 1 0 5 半導体膜
- 1 0 6 透明電極
- 1 0 7 集電電極
- 2 0 1 成膜室

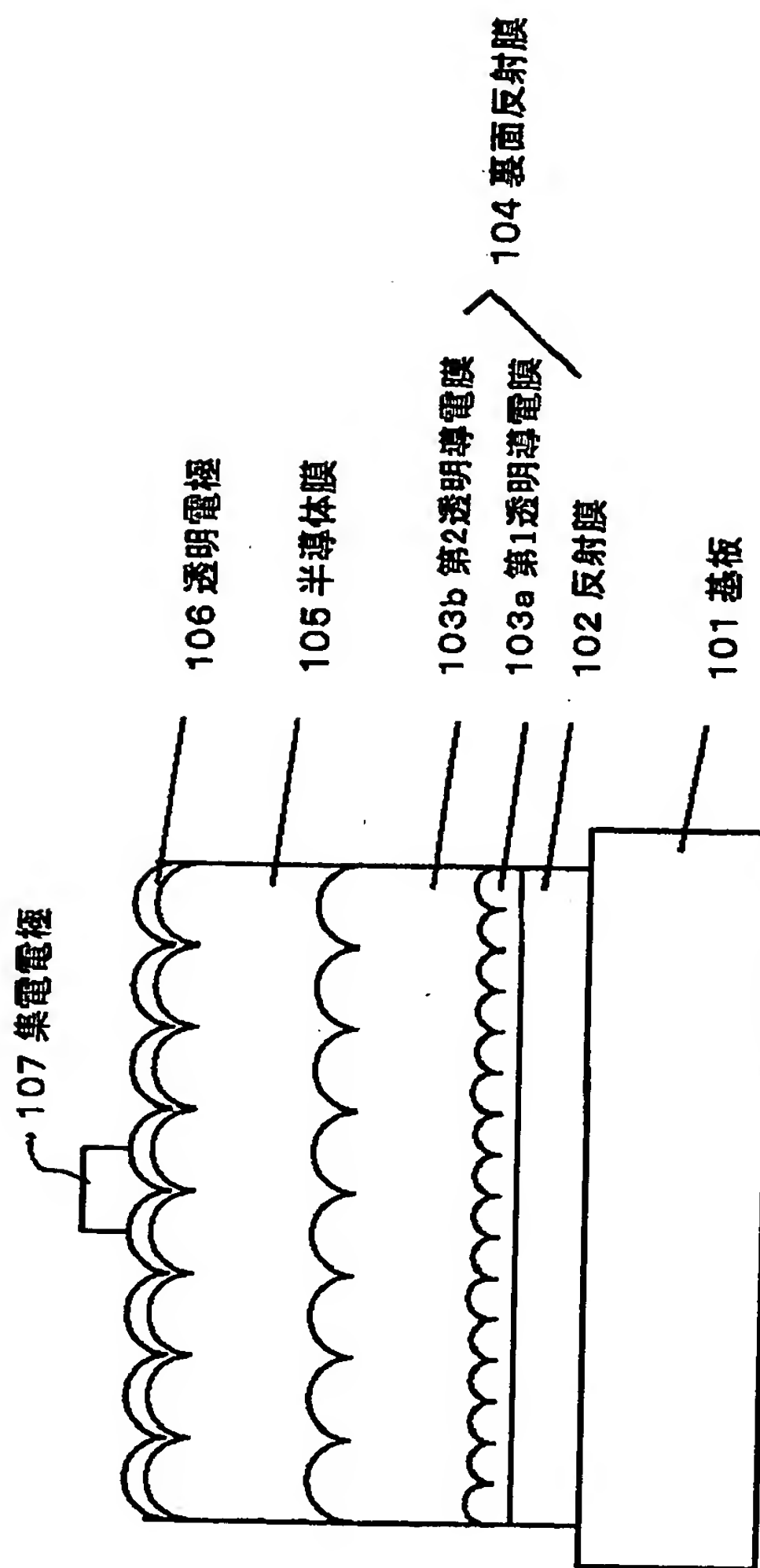
202 ヒーター
203 回転軸
204 基板ホルダー
205 基板
206 ガス供給管
207～209 ターゲット
210～212 電源
213～215 シャッター
216 プラズマ
301 基板
302 反射膜
303 透明導電膜
304 裏面反射膜
305 半導体膜
306 透明電極
307 集電電極
401 基板送り出し室
402 ロール状基板
403 ローラー
404 基板
405 反射膜作成室
406～411 透明導電膜作成室
416 巻き取り室
414 ロール状基板
412 ステアリングローラー
413 合紙
420～426 ターゲット
430～436 電源
440～446 ヒータ

4 1 5 マグネットローラー
4 5 0 ～ 4 5 6 ガス供給管
4 6 0 真空ポンプ

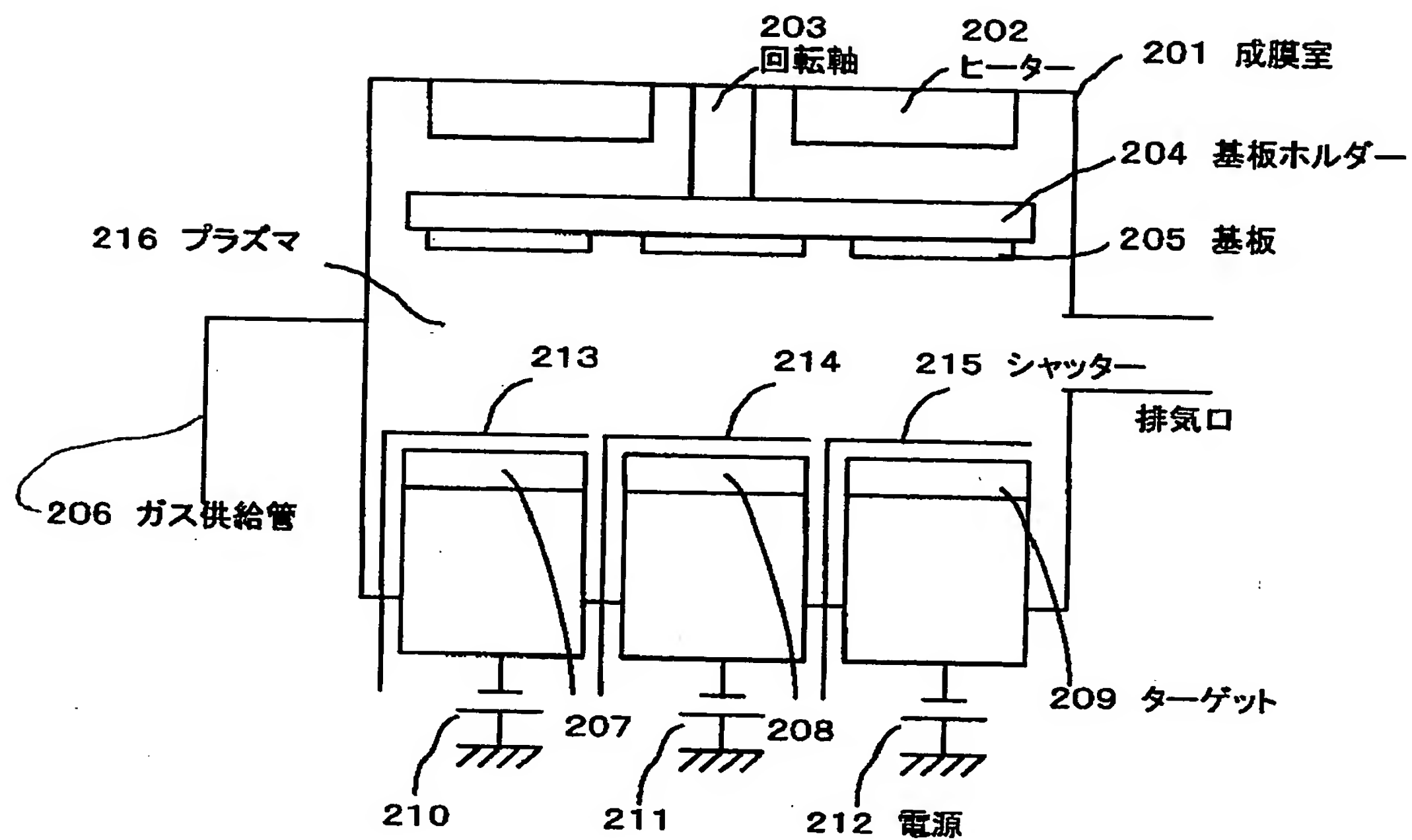
【書類名】

図面

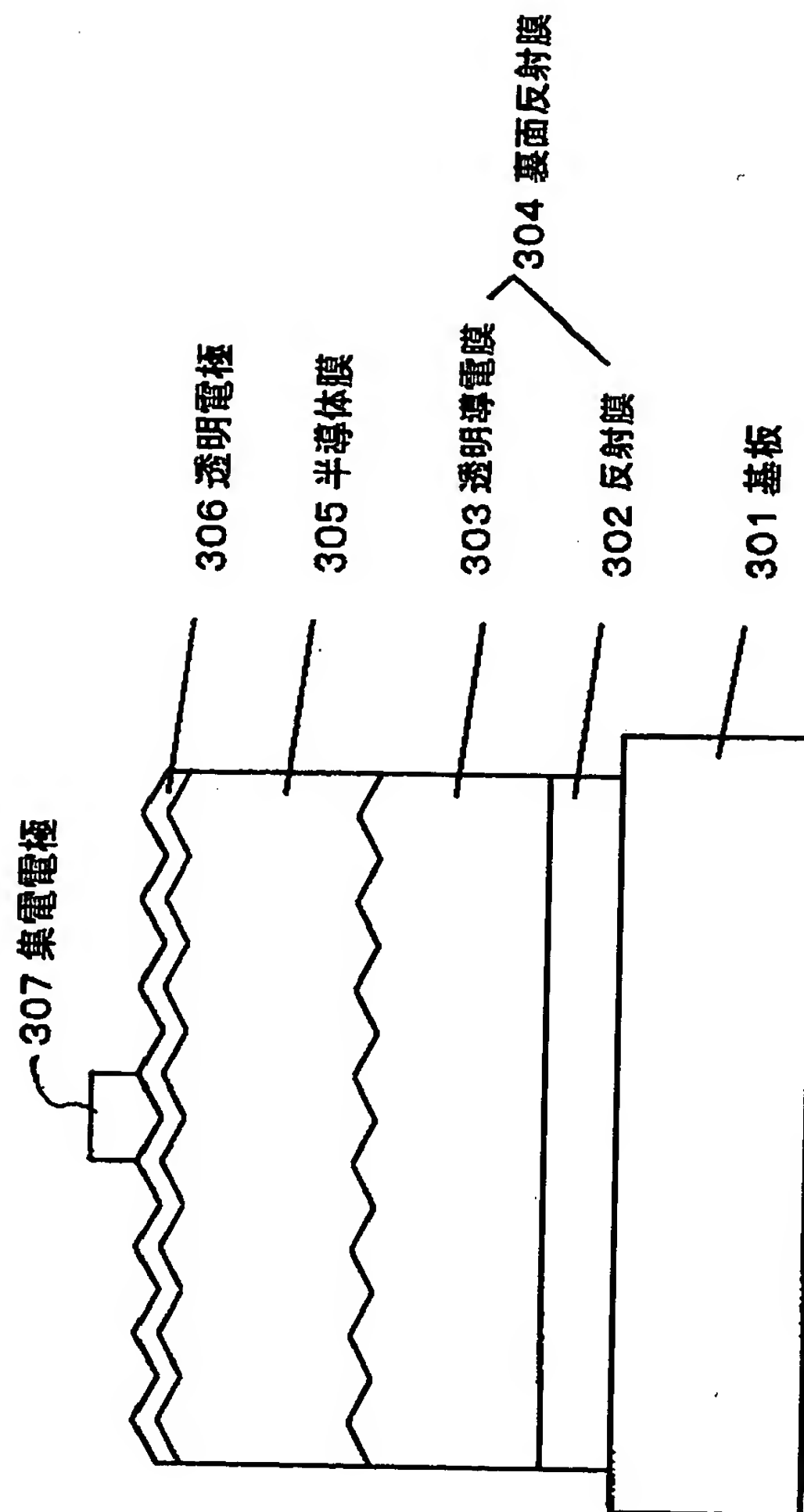
【図 1】



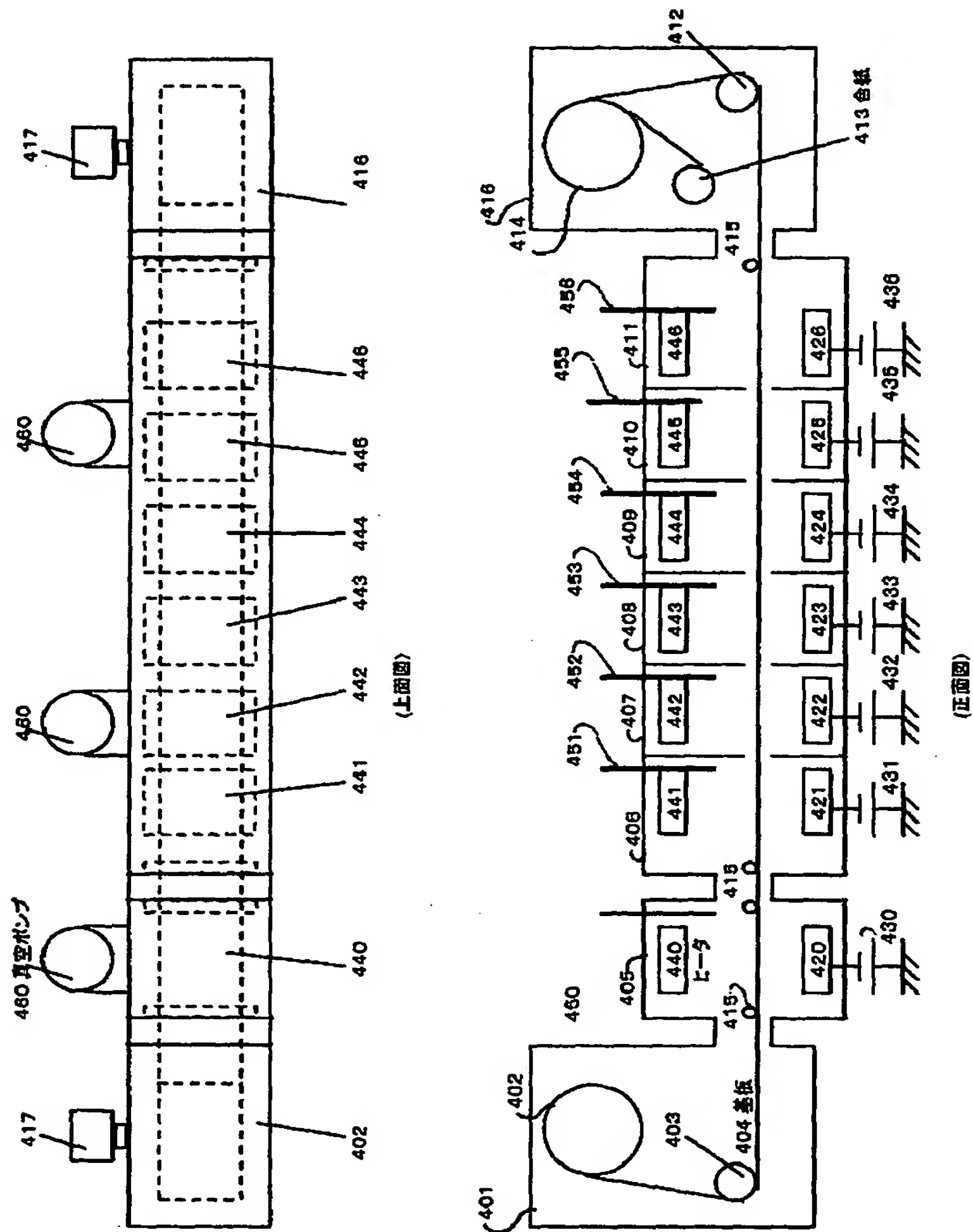
【図2】



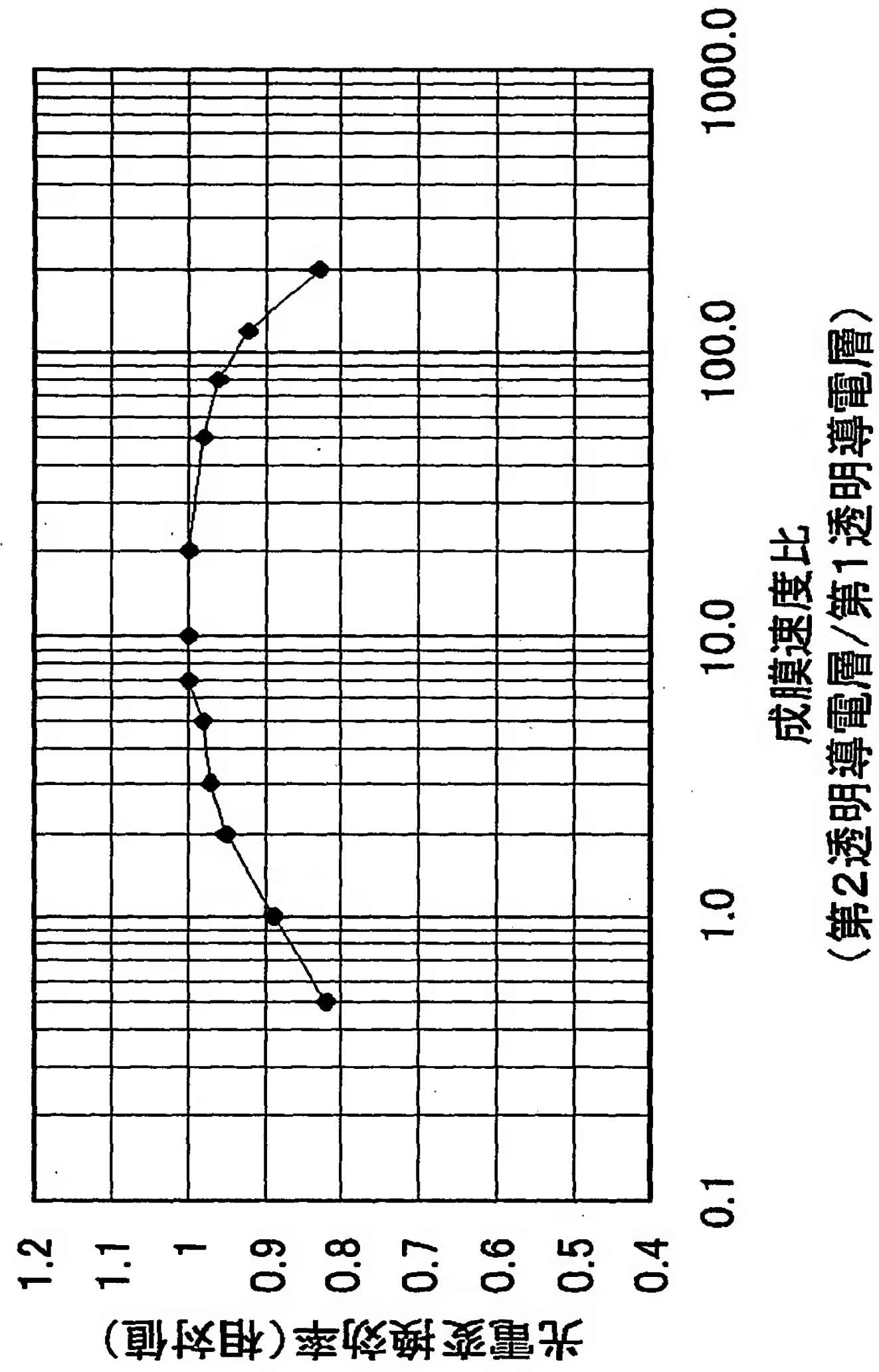
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コスト化に有利な堆積、形成方法により光閉じ込め効果のあるテクスチャー構造の薄膜を短時間で成膜することができ、光起電力素子の積層構造へ適用することで、光電特性を向上できて量産性を高め得る透明導電膜の成膜方法、光起電力素子、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 第1の成膜速度で第1の透明導電膜を成膜する工程を実施した後、第2の成膜速度で第2の透明導電膜を成膜する工程を実施し、

各工程における成膜速度が、

$2 \leq (\text{第2の成膜速度}) / (\text{第1の成膜速度}) \leq 100$ の関係を満たす条件で成膜する。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社